

**CLAY COMPOUND AND ITS PRODUCTION****Publication number:** JP9295809 (A)**Publication date:** 1997-11-18**Inventor(s):** SUZUKI NORIYUKI; OHARA YOICHI**Applicant(s):** KANEGAFUCHI CHEMICAL IND**Classification:****- international:** *B01F17/54; C01B33/40; B01F17/54; C01B33/00*; (IPC1-7): C01B33/40; B01F17/54**- European:****Application number:** JP19970058541 19970225**Priority number(s):** JP19970058541 19970225; JP19960065427 19960226**Abstract of JP 9295809 (A)**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a clay compound capable of providing desired rheological characteristics to a matrix compound such as a solvent by a small amount of addition by introducing a specific surface-treating agent onto the surface of a swelling silicate and keeping average layer thickness of the swelling silicate to a prescribed thickness. **SOLUTION:** A surfactant [e.g.  $\gamma$ -(2-aminoethyl)aminopropyltrimethoxysilane] having a functional group, preferably one or more compounds selected from silane-based, titanate-based and alumina-based coupling agent is introduced onto the surface of a swelling silicate, preferably being smectite group clay mineral or a swelling mica by covalent bond to provide the objective clay compound having  $\leq 200$   $\text{\AA}$  average layer thickness or the objective clay compound in which clay compound having  $\leq 100$   $\text{\AA}$  average layer thickness occupies  $\geq 30\%$ , preferably  $\geq 50\%$  based on total clay compound.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-295809

(43) 公開日 平成9年(1997)11月18日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 33/40			C 0 1 B 33/40	
B 0 1 F 17/54			B 0 1 F 17/54	

審査請求 未請求 請求項の数16 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平9-58541	(71) 出願人	000000941 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22) 出願日	平成9年(1997)2月25日	(72) 発明者	鈴木 紀之 大阪府摂津市三島2-13-13-102
(31) 優先権主張番号	特願平8-65427	(72) 発明者	大原 洋一 大阪府摂津市鳥飼和道2-6-8-103
(32) 優先日	平8(1996)2月26日	(74) 代理人	弁理士 伊丹 健次
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 粘土複合体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 少量の添加によっても溶媒等のマトリックス化合物に所望のレオロジー特性を与える粘土複合体を提供すること。

【解決手段】 膨潤性ケイ酸塩(A)の表面に、官能基を有する表面処理剤(B)が共有結合により導入され、平均層厚が200Å以下の薄片状である粘土複合体である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 膨潤性ケイ酸塩（A）の表面に、官能基を有する表面処理剤（B）が共有結合により導入され、平均層厚が200Å以下であることを特徴とする粘土複合体。

【請求項2】 膨潤性ケイ酸塩（A）の表面に、官能基を有する表面処理剤（B）が共有結合により導入され、層厚が100Å以下のものが全体の30%以上を占めることを特徴とする粘土複合体。

【請求項3】 層厚が100Å以下のものが全体の50%以上を占める請求項2記載の粘土複合体。

【請求項4】 膨潤性ケイ酸塩（A）の表面に、表面処理剤（B）が共有結合により導入されることにより底面間隔が拡大されたことを特徴とする粘土複合体。

【請求項5】 底面間隔が2倍以上拡大された請求項4記載の粘土複合体。

【請求項6】 請求項1、3、又は4に記載の粘土複合体のいずれかを2種以上含むことを特徴とする粘土複合体。

【請求項7】 層厚が50Å以下のものが全体の10%以上を占める請求項1～6のいずれか1項に記載の粘土複合体。

【請求項8】 層厚が50Å以下のものが全体の20%以上を占める請求項7記載の粘土複合体。

【請求項9】 前記膨潤性ケイ酸塩（A）がスメクタイト族粘土鉱物である請求項1～8のいずれか1項に記載の粘土複合体。

【請求項10】 前記膨潤性ケイ酸塩（A）が膨潤性雲母である請求項1～8のいずれか1項に記載の粘土複合体。

【請求項11】 表面処理剤（B）がシラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、及びアルミナ系カップリング剤から成る群より選択される少なくとも1種である請求項1～10のいずれか1項に記載の粘土複合体。

【請求項12】 表面処理剤（B）が、一般式（I）

【化1】  $Y_n SiX_{4-n}$  (I)

（ただし、nは0～3の整数であり、Yは、炭素数1～25の炭化水素基、及び炭素数1～25の炭化水素基と置換基から構成される有機官能基から成る群より選択される少なくとも1種であり、Xは、加水分解性基及び／又は水酸基である。n個のY、4-n個のXは、それぞれ同種でも異種でもよい。）で表されるシラン系カップリング剤である請求項1～11のいずれか1項に記載の粘土複合体。

【請求項13】 水及び有機溶媒からなる群より選択される少なくとも1種の溶媒の粘度を増加させる機能を有する粘土複合体であって、粘土複合体を3.5重量%の濃度で該溶媒中に分散させた場合、25℃、6rpmでの見かけ粘度を、前記溶媒の粘度の値の5倍以上に増加

させることを特徴とする粘土複合体。

【請求項14】 膨潤性ケイ酸塩（A）を分散媒に分散することによって膨潤させ、膨潤したケイ酸塩（A）の表面に、官能基を有する表面処理剤（B）を共有結合することを特徴とする粘度複合体の製造方法。

【請求項15】 1000rpm以上で攪拌しながら表面処理剤（B）を共有結合する請求項14記載の製造方法。

【請求項16】 剪断速度500（1/s）以上で攪拌しながら表面処理剤（B）を共有結合する請求項14に記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な粘土複合体及びその製造方法に関し、更に詳しくは少量の添加によってもマトリックス化合物に所望のレオロジー特性を与える粘土複合体及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】層状ケイ酸塩は、マトリックスとなる種々の化合物に分散してレオロジー特性を調整又は改良する性質を有する為、例えば、塗料、印刷インキ、化粧品などの流体状ファインケミカル製品の粘度調整剤として利用されている。また、層状ケイ酸塩は、ゴム、プラスチックなどの高分子材料の剛性、機械的特性、及び耐熱変形性などの物理的特性を改良する目的で、充填剤もしくは補強剤としても利用されている。

【0003】層状ケイ酸塩は単位層が多数積層した積層構造状態である。該単位層の厚みは10Å前後であるが該単位層が多数積層するとその層厚は、単位層の積層数にも依存するが、通常、平均してμmオーダー厚となる。その様な層状ケイ酸塩のアスペクト比や比表面積は小さい為、単位層が多数積層されたままの層状ケイ酸塩が粘度調整剤として配合されたとしても少量の配合比率ではレオロジー改質効果や増粘効果が十分に得られない。この様に十分な効果を得る為には分散濃度を高くする必要があるが、コスト高となり、また、製品の色調を害する等の問題があった。それに対して、層状ケイ酸塩の中でも、スメクタイト族粘土鉱物、膨潤性雲母、及びバーミキュライト等の膨潤性ケイ酸塩は、層間に水を取り込んで膨潤する性質を有し、水の粘度を効率よく増加する効果を有する為、水を主成分とする流体物のレオロジー特性を調整することが出来る。水以外の溶媒、もしくは水以外の溶媒を主成分とする混合溶媒のレオロジー特性の改良、及び樹脂特性の改良については、下記の膨潤性ケイ酸塩を処理・変性する技術が知られている。

【0004】（1）スメクタイト族粘土鉱物の単位層間に存在するアルカリ金属などの交換性陽イオンを、他の有機陽イオンと交換することにより得られる、有機陽イオンが粘土層の表面にイオン結合して成る複合体、具体的には、ドデシルアミンとスメクタイト族粘土鉱物の1



種であるベントナイトから得られるドデシルアンモニウムがイオン結合したベントナイト複合体が、米国特許第2531427号に記載されている。

(2) スメクタイト族粘土鉱物の単位層間に陽イオンとしてジメチルオクタデシルアンモニウムイオンを導入した複合体がNL Industry社またはコープケミカル社により工業的に生産されており、塗料の増粘剤等に利用されている。

(3) アルキド樹脂塗料及びその他の合成樹脂塗料、印刷インキ、シーラントの様な有機系溶媒を含有する流体状製品の分野において、第4級アンモニウムイオンと非イオン性有機化合物とからなる複合物をベントナイトに導入した新有機性の変性ベントナイトが開発されている。この変性ベントナイトは有機溶媒に分散し、レオロジー特性を調整する目的で使用されている(日本特許244306号)。また、同じ流体状製品の分野で、有機アンモニウムイオンと有機アニオンとの両方をベントナイトに導入した新有機性の変性ベントナイトが知られており、上記と同様の目的で使用されている(特開昭57-111371号公報)。

(4) 精製ベントナイトをアルキルトリアルコキシシランで表面処理することによって、有機系の溶媒に分散する変性ベントナイトが開発されている(特公平7-23211号公報)。この変性ベントナイトの製造方法は以下の通りである。粗ベントナイトの懸濁液から自然沈降法または遠心分離法により非粘土質を除去することによって精製したベントナイトを抽出する。この精製ベントナイトゾルに予備加熱、及び調湿乾燥を行い、最終的に150~200℃で十分に乾燥して無水精製ベントナイトを調製する。ついで、生成物が撥水性を示さなくなるに十分な量のアルキルトリアルコキシシランをこの無水ベントナイトに無水雰囲気中で添加して攪拌し、この生成物を粉碎して変性ベントナイトを製造する。

【0005】しかし、従来技術(1)~(3)の方法によって得られるスメクタイト族粘土鉱物系複合体によってレオロジー特性を調整できる溶媒は、ベンゼン、トルエン等の芳香族有機溶媒に限られ、脂肪族炭化水素系の溶媒に用いる際には、メタノール、エタノール、及びアセトンなどの極性化合物を適量添加しなければならない。この様な方法は煩雑であり、さらにメタノール等の極性溶媒が、スメクタイト族粘土鉱物と脂肪族炭化水素系溶媒からなる分散体に混入する問題があった。

【0006】従来技術(4)の変性ベントナイトの製造方法は、乾燥及び粉碎に多大の労力とコストがかかる上、無水雰囲気中では、精製ベントナイトは単位層が幾重にも積層した $\mu\text{m}$ オーダーの厚みまでしか分離しない。従って、アルキルトリアルコキシシランは、この $\mu\text{m}$ オーダーの大きさの層状ケイ酸塩の積層体の表面と反応するにすぎない。また、無水雰囲気中で無水精製ベントナイトとアルキルトリアルコキシシランとを直接反応

させてシラン変性精製ベントナイトを効率よく得ようとする場合には、通常、アミン化合物のような触媒が必要であるが、上記(4)の特公平7-23211号公報に記載の方法では、触媒を使用していないため、シラン変性精製ベントナイトを効率よく得ることは困難である。従って、上記(4)の方法を工業的に利用することは困難である。さらに、上記(4)の方法で用いられるアルキルトリアルコキシシランは炭素数が1~22個の飽和アルキル基で表面が疎水化されている。この様に疎水化されたベントナイトと、アルコール類、エーテル類、及びアミン化合物などの高極性溶媒との親和性は低く、十分な微分散が困難である。従って、(4)の方法で得られた変性ベントナイトは、極性が高い溶媒への利用が制限される。

【0007】以上のように、種々の溶媒に良好に均一分散し、少量の添加でも溶媒のレオロジー特性を調整し得る、変性された層状ケイ酸塩はいまだ提供されていないのが現状である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は上記のような従来の問題を解決することにより、少量の添加によってもマトリックスとなる各種化合物に所望のレオロジー特性を与え得る粘土複合体及びその製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成する為に鋭意検討した結果、膨潤性ケイ酸塩の表面に、官能基を有する表面処理剤を共有結合により導入し、平均層厚を特定の厚み以下の薄片状とすることにより、上記した如き問題点の解消された粘土複合体を提供し得ることを見出し、本発明に至った。

【0010】即ち、本発明によれば、膨潤性ケイ酸塩

(A)の表面に、官能基を有する表面処理剤(B)が共有結合により導入され、全体の平均層厚が200Å以下である粘土複合体が提供される(請求項1)。また、本発明によれば、膨潤性ケイ酸塩(A)の表面に、官能基を有する表面処理剤(B)が共有結合により導入され、層厚が100Å以下のものが全体の30%以上を占める粘土複合体が提供される(請求項2)。好適な実施態様においては、層厚が100Å以下のものが全体の50%以上を占める(請求項3)。更に本発明によれば、膨潤性ケイ酸塩(A)の表面に、表面処理剤(B)が共有結合により導入されることにより平均底面間隔が拡大された粘土複合体が提供される(請求項4)。好適な実施態様においては、底面間隔が2倍以上拡大される(請求項5)。更に好適な実施態様においては、請求項1、3、又は4に記載の粘土複合体のいずれかを2種以上含む(請求項6)。更に好適な実施態様においては、層厚が50Å以下のものが全体の10%以上を占める(請求項7)。更に好適な実施態様においては、層厚が50Å以

下のものが全体の20%以上を占める(請求項8)。更に好適な実施態様においては、前記膨潤性ケイ酸塩

(A)がスメクタイト族粘土鉱物である(請求項9)。

更に好適な実施態様においては、前記膨潤性ケイ酸塩

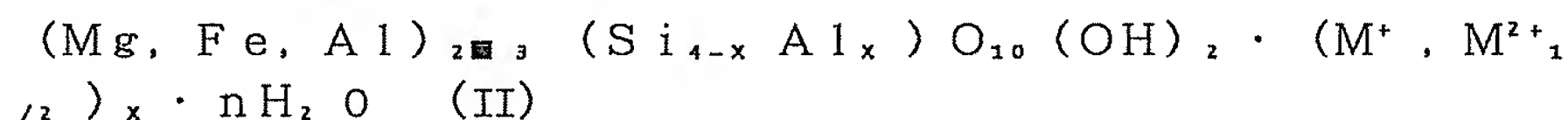
(A)が膨潤性雲母である(請求項10)。更に好適な実施態様においては、表面処理剤(B)がシラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、及びアルミナ系カップリング剤から成る群より選択される少なくとも1種である(請求項11)。更に好適な実施態様においては、表面処理剤(B)が、一般式(I)

【0011】

【化2】  $Y_n SiX_{4-n}$  (I)

【0012】(ただし、nは0~3の整数であり、Yは、炭素数1~25の炭化水素基、及び炭素数1~25の炭化水素基と置換基から構成される有機官能基から成る群より選択される少なくとも1種であり、Xは、加水分解性基及び/又は水酸基である。n個のY、4-n個のXは、それぞれ同種でも異種でもよい。)で表されるシラン系カップリング剤である(請求項12)。また本発明によれば、水及び有機溶媒から成る群より選択される少なくとも1種の溶媒の粘度を増加させる機能を有する粘土複合体であり、これを3.5重量%の濃度で該溶媒中に分散させた場合、25℃、6rpmでの見かけ粘度を、前記溶媒の粘度の値の5倍以上に増加させる粘土複合体が提供される(請求項13)。本発明の粘土複合体を製造する方法は、膨潤性ケイ酸塩(A)を分散媒に分散することによって膨潤させ、膨潤したケイ酸塩

(A)の表面に、官能基を有する表面処理剤(B)を共有結合する方法である(請求項14)。好適な実施態様においては、1000rpm以上で攪拌しながら表面処



【0018】(ただし、MはNa及びMg等のアルカリまたはアルカリ土類金属の交換性陽イオン、x=0.6~0.9、n=3.5~5である)で表される天然または合成バーミキュライトが使用され得る。

【0019】上記の膨潤性ケイ酸塩(A)は、1種または2種以上組み合わせて使用される。膨潤性ケイ酸塩

(A)の結晶構造は、c軸方向に規則正しく積み重なった純粋度が高いものが望ましいが、結晶周期が乱れ、複数種の結晶構造が混じり合った、いわゆる混合層鉱物も使用され得る。上記の膨潤性ケイ酸塩(A)の中で、スメクタイト族粘土鉱物、及び膨潤性雲母が好適に使用される。

【0020】本発明の粘土複合体の原料である表面処理剤(B)としては、通常一般に用いられる表面処理剤が使用され、例えばシラン系カップリング処理剤、チタネート系カップリング処理剤、及びアルミナ系カップリング処理剤等が挙げられる。

【0021】上記シラン系カップリング処理剤は、好ま

\*理剤(B)を共有結合する(請求項15)。更に好適な実施態様においては、切断速度500(1/s)以上で攪拌しながら表面処理剤(B)を共有結合する(請求項16)。

【0013】

【発明の実施の態様】本発明の粘土複合体の原料である膨潤性ケイ酸塩(A)は、主として酸化ケイ素の四面体シートと、主として金属水酸化物の八面体シートから成り、例えば、スメクタイト族粘土鉱物、バーミキュライト、膨潤性雲母等の膨潤性粘土鉱物等が挙げられる。

【0014】スメクタイト族粘土鉱物としては、例えば、天然、または化学的に合成されたヘクトライト、サボナイト、モンモリロナイト、スチブンサイト、バイデライト、ノントロナイト、及びベントナイト等、またはこれらの置換体、誘導体、あるいはこれらの混合物が挙げられる。

【0015】膨潤性雲母としては、水、水と任意の割合で相溶する極性溶媒、及び水と該極性溶媒の混合溶媒中で膨潤する性質を有する物であり、例えば、リチウム型テニオライト、ナトリウム型テニオライト、リチウム型四ケイ素雲母、及びナトリウム型四ケイ素雲母等の天然、あるいは化学的に合成した膨潤性雲母であって、層間にリチウムイオンまたはナトリウムイオンを有する膨潤性雲母、またはこれらの置換体、誘導体、あるいはこれらの混合物が挙げられる。後述するバーミキュライト類相当品等も使用し得る。

【0016】バーミキュライトには3八面体型と2八面体型があり、下記一般式(II)

【0017】

【化3】

しくは、下記一般式(I)

【0022】

【化4】  $Y_n SiX_{4-n}$  (I)

【0023】で表されるシランカップリング処理剤である。ここで、nは0~3の整数である。Yは、炭素数1~25の炭化水素基、及び炭素数1~25の炭化水素基と置換基から構成される有機官能基からなる群より選択される少なくとも1種であり、該置換基としては、エステル基、エーテル基、エポキシ基、アミノ基、カルボキシ基、カルボニル基、アミド基、メルカプト基、スルホニル基、スルフィニル基、ニトロ基、ニトロソ基、ニトリル基、ハロゲン原子、及び水酸基から成る群より選択される官能基を少なくとも1種である。Xは加水分解性基及び/又は水酸基であり、該加水分解性基としては、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、ケトオキシシム基、アシルオキシ基、アミノ基、アミノキシ基、アミド基、及びハロゲンから成る群より選択される少なくとも1種である。n個のY又は4-n個のXは、それぞれ同



種でも異種でもよい。

【0024】本明細書において炭化水素基は、直鎖または分岐鎖（すなわち側鎖を有する）の飽和または不飽和の一価または多価の脂肪族炭化水素基、及び芳香族炭化水素基、脂環式炭化水素基を意味し、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基、ナフチル基、シクロアルキル基等が挙げられる。本明細書において、アルキル基は、特に指示が無い限りアルキレン基等の多価の炭化水素基を包含する。同様にアルケニル基、アルキニル基、フェニル基、ナフチル基、及びシクロアルキル基は、それぞれアルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基、ナフチレン基、及びシクロアルキレン基等を包含する。

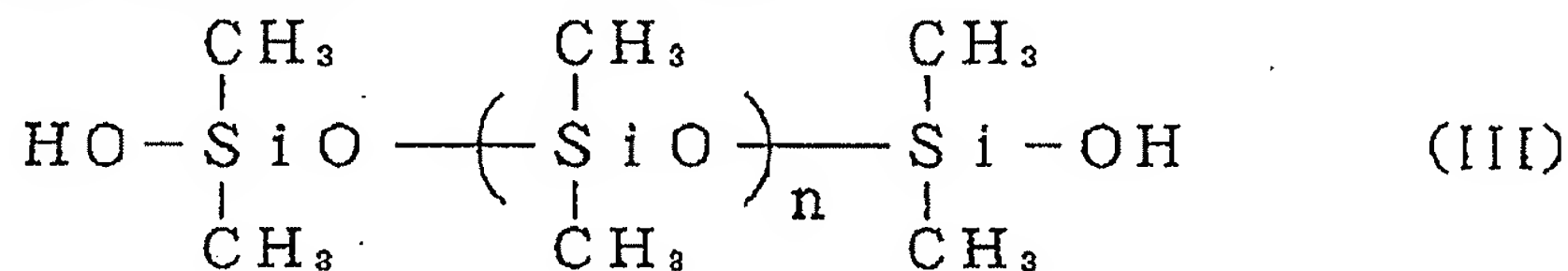
【0025】上記一般式（I）において、Yが炭素数1～25の炭化水素基の例としては、デシルトリメトキシシランの様にポリメチレン鎖を有するもの、メチルトリメトキシシランの様に低級アルキル基を有するもの、2-ヘキセニルトリメトキシシランの様に不飽和炭化水素基を有するもの、2-エチルヘキシルトリメトキシシランの様に側鎖を有するもの、フェニルトリエトキシシランの様にフェニル基を有するもの、3-β-ナフチルプロビルトリメトキシシランの様にナフチル基を有するもの、及びp-ビニルベンジルトリメトキシシランの様にフェニレン基を有するものが挙げられる。Yがビニル基を有する基である場合の例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、及びビニルトリアセトキシシランが挙げられる。Yがエステル基を有する基である場合の例としては、γ-メタクリロキシプロビルトリメトキシシランが挙げられる。Yがエーテル基を有する基である場合の例としては、γ-ポリオキシエチレンプロビルトリメトキシシラン、及び2-エトキシエチルトリメトキシシランが挙げられる。Yがエポキシ基を有する基である場合の例としては、γ-グリシドキシプロビルトリメトキシシランが挙げられる。Yがアミノ基を有する基である場合の例としては、γ-アミノプロ\*

\*ビルトリメトキシシラン、γ-（2-アミノエチル）アミノプロビルトリメトキシシラン、及びγ-アニリノプロビルトリメトキシシランが挙げられる。Yがカルボキシ基を有する基である場合の例としては、γ-（4-カルボキシフェニル）プロビルトリメトキシシランが挙げられる。Yがカルボニル基を有する基である場合の例としては、γ-ユレイドプロビルトリメトキシシランが挙げられる。Yがメルカプト基を有する基である場合の例としては、γ-メルカプトプロビルトリメトキシシランが挙げられる。Yがハロゲン基を有する基である場合の例としては、γ-クロロプロビルトリメトキシシランが挙げられる。Yがスルホニル基を有する基である場合の例としては、γ-フェニルスルホニルプロビルトリメトキシシランが挙げられる。Yがスルフィニル基を有する基である場合の例としては、γ-フェニルスルフィニルプロビルトリメトキシシランが挙げられる。Yがニトロ基を有する基である場合の例としては、γ-ニトロプロビルトリメトキシシランが挙げられる。Yがニトロソ基を有する基である場合の例としては、γ-ニトロソプロビルトリメトキシシランが挙げられる。Yがニトリル基を有する基である場合の例としては、γ-シアノエチルトリエトキシシラン及びγ-シアノプロビルトリメトキシシランが挙げられる。

【0026】Yが水酸基を有する基である場合のカップリング処理剤の例としては、N,N-ジ（2-ヒドロキシエチル）アミノ-3-プロビルトリメトキシシランが挙げられる。水酸基はまたシラノール基（SiOH）の形であってもよい。シラノール基を有する基である場合の例としては、下記式（III）で表されるジメチルジヒドロキシシランのオリゴマーが挙げられる。nは、シラン処理剤の取り扱い性、及び膨潤性ケイ酸塩との反応性の点から2～30の範囲が好ましい。

【0027】

【化5】

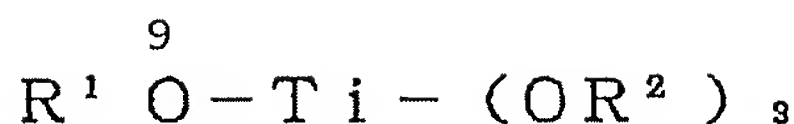


【0028】上記のシラン系カップリング処理剤の置換体、または誘導体もまた使用し得る。これらのシラン系カップリング処理剤は、単独又は2種以上組み合わせて使用される。

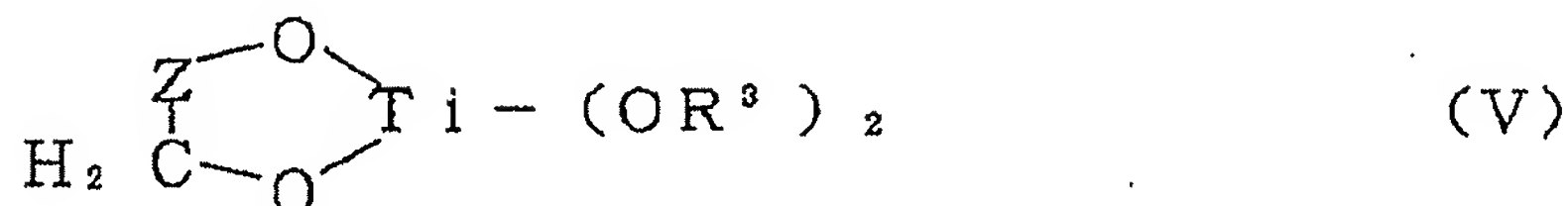
【0029】上記チタネート系カップリング処理剤としては例えば、下記一般式（IV）～（VI）

【0030】

【化6】



(IV)



【0031】で表されるチタネート系カップリング処理剤である。ここで、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、及び $R^5$ は、好ましくは、炭素数1～25の炭化水素基、ビニル基、エステル基、エーテル基、エポキシ基、アミノ基、カルボニル基、メルカプト基、ハロゲン、水酸基、リン酸エステル基、及びポリリン酸エステル基から成る群より選択される基を少なくとも1種有する官能基であり、 $R^1 \sim R^5$ は同種であっても異種であってもよい。 $Z$ は、好ましくはメチレン基、またはカルボニル基である。

【0032】一般式(IV)で表されるモノアルコキシ型チタネート系処理剤としては、例えば、イソプロピルトリスイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリスノードデシルベンゼンスルフォニルチタネート、及びイソプロピルジメタクリロイルイソステアロイルチタネート等が挙げられる。一般式(V)で表される様なキレート型チタネート処理剤としては、例えば、ビス(ジオ\*

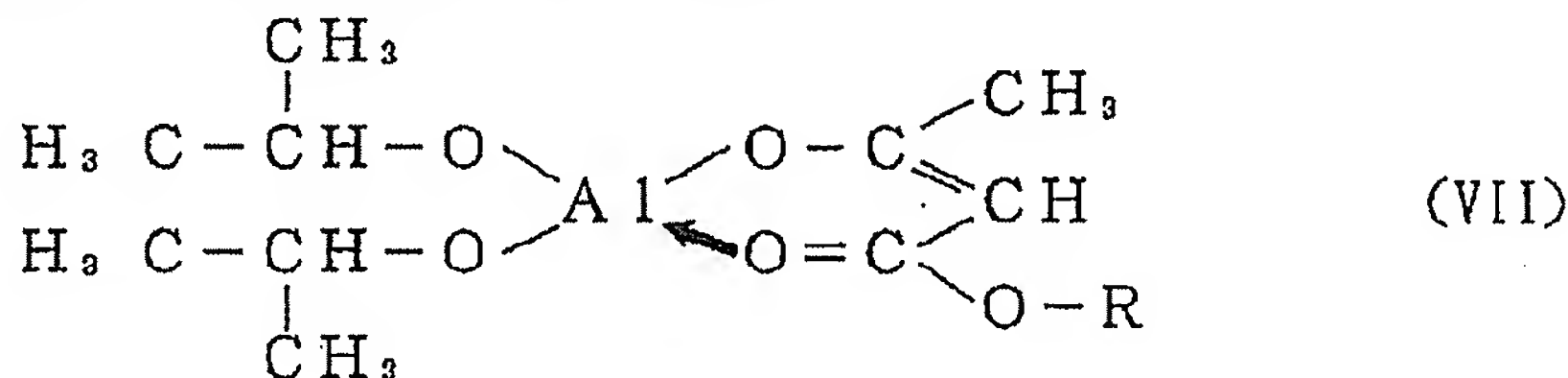
\* クチルバイロホスフェート)ーオキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルバイロホスフェート)ーエチレンチタネート、及びジクミルフェニルオキシアセテートチタネート等が挙げられる。一般式(VI)で表される様な配位型チタネート処理剤としては、例えば、テトライソプロピルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、及びテトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート等が挙げられる。

【0033】上記のようなチタネート処理剤の置換体、  
20 または誘導体もまた使用し得る。これらチタネート系カップリング剤は、単独又は2種以上組み合わせて使用される。

【0034】本発明に用いられるアルミナ系カップリング処理剤としては、例えば、以下の一般式(VII)

【0035】

【化7】



【0036】(ただし、式中、 $R$ は炭素数1～25の炭化水素基である。)で表されるアセトアルコキシアアルミニウムジイソプロピレート等が挙げられる。これらのアルミナ系カップリング処理剤の置換体、又は誘導体もまた使用され得る。これらのアルミナ系カップリング処理剤は、単独または2種以上組み合わせて使用される。

【0037】上記の表面処理剤(B)の中で、シラン系  
40 カップリング処理剤が好ましく使用される。

【0038】本発明の粘土複合体は、官能基を有する表面処理剤(B)が共有結合により導入されている。共有結合されていない場合は、粘土複合体をマトリックスに分散させた際に表面処理剤(B)が分離し、その結果、所望のレオロジー改質効果が得られなくなる。膨潤性ケイ酸塩(A)に共有結合により導入された官能基種、あるいは複数種の官能基が共有結合により導入されている場合には、その比率は、フーリエ変換(FIT)ーIRを用いて測定し得る。粘土複合体を乳鉢などで粉体状にし  
50

たのち、テトラヒドロフランなどの有機溶剤で共有結合していない成分を洗浄する。洗浄後、十分に乾燥した粘土複合体と粉末状の臭化カリウム(KBr)等のような窓材質とを所定の比率で、乳鉢などを用いて十分に混合し、加圧錠剤化することによって、透過法にて測定し得る。より正確に測定することが所望される場合、または共有結合された官能基量が少ない場合には、十分に乾燥した粉末状の粘土複合体を、そのまま拡散反射法(DRIFT)で測定することが望ましい。

【0039】上記の表面処理剤(B)の量は、マトリックスとなる化合物との親和性が高まるように調整し得る。必要に応じ、異種の官能基を有する複数種の表面処理剤(B)を併用し得る。従って、表面処理剤(B)の添加量は一概には規定されないが、膨潤性ケイ酸塩(A)100重量部に対して、好ましくは0.1～200重量部、更に好ましくは0.2～160重量部、特に好ましくは0.3～120重量部である。表面処理剤



(B)の量が0.1重量部未満であると得られる粘土複合体の微分散化効果が不充分となる傾向があり好ましくない。また、表面処理剤(B)の添加量が200重量部をこえても効果が変わらないので、200重量部より多く添加する必要はなく、却って不経済である。

【0040】レオロジー改質効果を得る上で、本発明の粘土複合体の形態は、以下に示す3形態のいずれか1種以上であることが必要である。すなわち、粘土複合体の平均層厚は200Å以下あり、180Å以下が好ましく、特に150Å以下が好ましい。平均層厚が200Åより大きいとレオロジー改質効果が得られ難くなるばかりでなく、マトリックスの物性を不均一にする。平均層厚の下限は特に制限されないが、10Å程度が好ましい。また、粘土複合体の層厚が100Å以下のものが全体の30%以上を占めることが好ましく、全体の50%以上を占めることが更に好ましい。層厚が100Å以下のものが全体の30%に満たないと、マトリックスのレオロジー改質効果が得られ難くなる傾向があり好ましくない。また、粘土複合体の底面間隔は、共有結合している表面処理剤(B)の存在により、初期の膨潤性ケイ酸塩(A)の値に比べて拡大しており、好ましくは底面間隔は初期値の2倍以上、更に好ましくは3倍以上拡大している。上記のように底面間隔の拡大によりマトリックス化合物との親和性が高められ、効率よくレオロジー特性を改良できる。本発明の粘土複合体は、上記のごとき粘土複合体を2種以上含むことができる。

【0041】レオロジー改質効果を更に効率よく得たい場合は、層厚が50Å以下の粘土複合体の比率を粘土複合体全体の10%以上とすることが好ましく、更に20%以上とすることが好ましく、特に30%以上とすることが好ましい。

【0042】粘土複合体の層厚は、例えば、電子顕微鏡等を用いて測定することによって得られる。また、底面間隔は小角X線回折法(SAXS)により、(001)面の底面間隔の測定から容易に確認し得る。底面間隔はSAXSにおける回折ピーク角値をBraggの式に当てはめて算出すること等により求められる。

【0043】本発明の粘土複合体は、水及び有機溶媒から成る群より選択される少なくとも1種の溶媒の粘度を増加させる機能を有し、例えば、本発明の粘土複合体を3.5重量%の濃度で分散させた場合、膨潤性ケイ酸塩(A)や表面処理剤(B)の種類や量、及び分散させる溶媒の種類にも影響されるが、25℃、6rpmでの見かけ粘度が、初期の溶媒の値の5倍以上になる。前記の有機溶媒としては、例えば、ベンゼンやトルエン及びキシレン等の様な芳香族炭化水素化合物、テトラヒドロフランやジオキサン等の様なエーテル類、アセトンやメチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトン等の様なケトン類、メタノールやエタノール、プロパノール及びイソプロパノール等の様な低級アルコール類、デカノール

やヘキサノール等の様な高級アルコール類、四塩化炭素やクロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、パークロロエチレン及びクロロベンゼン等の様なハロゲン化炭化水素化合物、ジメチルホルムアミド等の様なアミド化合物、酢酸エチル等の様なエステル化合物、その他、フタル酸ジオクチル、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ、N-メチル-2-ピロリドン等の様な溶媒が挙げられる。これらの溶媒は、単独または2種以上組み合わせて用いられる。

【0044】本発明の粘土複合体が種々の溶媒に対して増粘効果を有するのは、粘土複合体がマトリックスとなる種々の溶媒に対して親和性を有することや種々のマトリックス中に良好に分散される為であると考えられ、マトリックス中においても凝集することなく、均一微分散し、少量の添加でもマトリックスに対する優れた増粘効果、及びレオロジー特性などの変性・改質作用を有する。従って、本発明の粘土複合体は、様々な極性を有する種々の溶媒系の増粘剤またはゲル化剤として各種の用途に使用される。この目的は、粘土複合体を任意の溶媒系に添加し、通常の攪拌等の操作によって分散させることにより容易に達成される。粘土複合体の分散濃度は、溶媒に分散し得る濃度であれば多ければ多いほど増粘効果は高い。具体的な分散濃度は用途によって異なるので一概には規定できないが、一般には0.01~50重量%、好ましくは0.05~35重量%、更に好ましくは0.1~20重量%の範囲である。

【0045】本発明の粘土複合体は、膨潤性ケイ酸塩(A)を膨潤させて底面間隔を拡大する工程(膨潤化工程)、及び膨潤状態の膨潤性ケイ酸塩(A)の表面に官能基を有する表面処理剤(B)を共有結合により導入する工程(官能基導入工程)を包含する方法により製造される。膨潤性ケイ酸塩(A)を膨潤化する工程は、膨潤性ケイ酸塩(A)を分散媒に分散させるか、あるいは膨潤性ケイ酸塩(A)に物理的な外力を加えて劈開させることにより行われる。

【0046】膨潤化工程において分散媒を用いる場合、例えば、以下に示した方法で行われ得る。まず、膨潤性ケイ酸塩(A)を分散媒中で攪拌することによって膨潤化させる。分散媒として、水または水と任意の割合で相溶する極性溶媒、または該極性溶媒と水との混合溶媒が用いられ得る。上記の水と任意の割合で相溶する極性溶媒とは、メタノール、及びエタノール等のアルコール類、エチレングリコール、及びプロピレングリコール等のグリコール類、アセトン、及びメチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、及びテトラヒドロフラン等のエーテル類等が使用される。分散媒中に分散される膨潤性ケイ酸塩(A)の固体分散濃度は、膨潤性ケイ酸塩(A)が十分に分散可能な濃度範囲であるならば自由に設定し得る。

【0047】膨潤化工程において、物理的な外力を加え



て膨潤性ケイ酸塩(A)を劈開させる場合、物理的な外力は、一般に行われるフィラーの微粉碎方法を用いることによって加えられ得る。一般的なフィラーの微粉碎方法としては、例えば、硬質粒子を利用する方法が挙げられる。この方法では、硬質粒子と膨潤性ケイ酸塩(A)と任意の溶媒とを混合して攪拌し、硬質粒子と膨潤性ケイ酸塩(A)との物理的な衝突によって、膨潤性ケイ酸塩(A)を分離させる。通常用いられる硬質粒子はフィラー粉碎用ビーズであり、例えば、ガラスビーズまたはジルコニアビーズ等が挙げられる。これら粉碎用ビーズは、膨潤性ケイ酸塩(A)の硬度、または攪拌機の材質を考慮して選択され、上記したガラスまたはジルコニアに限定されない。その粒径もまた、膨潤性ケイ酸塩

(A)を考慮して決定されるために一概に規定されるものではないが、直径0.1~6.0mmの範囲にあるものが好ましい。ここで用いる溶媒は特に限定されないが、官能基導入工程で膨潤性ケイ酸塩(A)を表面処理する為に好ましい溶媒、例えば、水、または水と上記の極性溶媒との混合溶媒が好ましい。

【0048】官能基導入工程では、上記の膨潤化工程で膨潤化された膨潤性ケイ酸塩(A)と分散媒とから成る分散体に、シラン系カップリング処理剤、チタネート系カップリング処理剤、及びアルミナ系カップリング処理剤からなる群より選択される少なくとも1種の表面処理剤(B)を添加して攪拌し、膨潤化した膨潤性ケイ酸塩(A)の表面に共有結合により導入する。表面処理剤

(B)をより効率的に共有結合したい場合は、攪拌の回転数を1000rpm以上にするか、あるいは500

(1/s)以上の剪断速度を加える。回転数の上限値は25000rpmであり、剪断速度の上限値は50000(1/s)である。上限値よりも大きい値で攪拌を行っても効果はそれ以上変わらない傾向があるため、上限値よりも大きい値で攪拌を行う必要はない。

【0049】上記の官能基導入工程は、シングルステップ、またはマルチステップで行われる。

【0050】シングルステップの場合、上記の表面処理剤(B)が膨潤性ケイ酸塩(A)の表面に存在する水酸基との反応により共有結合を形成することによって、膨潤性ケイ酸塩(A)の表面に少なくとも1種の官能基を有する表面処理剤(B)が導入される。マルチステップの場合、例えば、第1ステップでは、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基、あるいはビニル基のような反応活性な官能基を有する表面処理剤(B)を導入する。次いで、第2ステップとして、第1ステップで導入された反応活性な官能基と反応する官能基を有する化合物を新たに添加して反応させる。この第2ステップによって、導入された基の鎖長を長くしたり、極性を変えることも可能である。第2ステップで添加する化合物としては、上記の表面処理剤(B)に限定されることなく、目的に応じて任意の化合物が用いられ得、例えば、

エポキシ基含有化合物、アミノ基含有化合物、カルボキシル基含有化合物、酸無水物基含有化合物、及び水酸基含有化合物等が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

【0051】膨潤化工程で水あるいは極性溶媒を分散媒として使用した場合には、そこで得られる分散体を、表面処理剤(B)との反応系としてそのまま使用し得る。また、膨潤化工程で物理的な外力を使用した場合には、得られた膨潤性ケイ酸塩(A)を水あるいは水と極性溶媒の混合溶媒中に分散させて分散体を調製し、表面処理剤(B)と反応し得る。上記のようにして得られた粘土複合体を単離して、乾燥し、必要に応じて粉碎する。

【0052】官能基導入工程における反応は、室温で十分に進行するが、必要に応じて加温してもよい。加温時の最高温度は、用いる表面処理剤(B)の耐熱性に支配され、その分解温度未満であれば任意に設定され得る。

【0053】本発明の粘土複合体には層空間ができると考えられる。この層空間を利用して、該粘土複合体を有機物貯蔵剤、徐放剤、触媒、吸着剤、担体、フィラー等としても利用することもまた可能である。

【0054】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらによりなんら制限されるものではない。尚、以下の実施例、比較例中における原料、及び特性値の測定方法は下記のとおりである。

【0055】〔膨潤性ケイ酸塩(A)〕モンモリロナイトは秋田県産の天然モンモリロナイト(底面間隔=13Å)を精製せずにそのまま用いた。膨潤性雲母は以下のようにして合成したものをを用いた。タルク25.4gとケイフ化ナトリウム4.7gの微粉碎物を混合し、800℃で加熱処理して膨潤性雲母28.2gを得た(底面間隔=12Å)。

【0056】〔表面処理剤(B)〕以下に示す3種のシラン系カップリング剤を精製せずにそのまま用いた。

γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン

γ-ボリオキシエチレンプロピルトリメトキシシラン  
N,N-ジ(2-ヒドロキシエチル)アミノ-3-プロピルトリエトキシシラン

【0057】〔FT-IRによる、粘土複合体における共有結合した官能基の同定〕上記の粘土複合体をテトラヒドロフラン(THF)に添加し、15分間攪拌して物理的に吸着している表面処理剤(B)を洗浄した。遠心分離を行い上澄みを分離した。この洗浄操作を3回繰り返した。十分に乾燥した粘土複合体約1mgとKBr粉末約200mgとを乳鉢を用いて十分に混合した後、卓上プレスを用いて測定用KBrディスクを作製した。次いで、赤外分光器を用いて透過法にて測定した。検出器はMCT検出器を用い、分解能4cm<sup>-1</sup>、スキャン回数100回とした。

【0058】〔透過型電子顕微鏡（TEM）による、粘土複合体の層厚の測定〕透過型電子顕微鏡（日本電子JEM-1200EX）を用い、加速電圧80kVで測定した。粘土複合体は、凝集しないようにエポキシ化合物中で十分に攪拌して分散させ、その後硬化させるエポキシ包埋法によりサンプルを調製した。硬化物から超薄切片を切り出し、酸化ルテニウムで染色してサンプルとした。

【0059】〔小角X線回折法（SAXS）による、底面間隔の測定〕X線発生装置（理学電機社製RU-200B）を用い、ターゲットCuK $\alpha$ 線、Niフィルター、電圧40kV、電流200mA、走査角 $2\theta=0.2\sim16.0^\circ$ 、ステップ角 $=0.02^\circ$ の測定条件にて、上記の膨潤性ケイ酸塩（A）、及び本発明の粘土複合体の底面間隔を測定した。

【0060】〔見かけ粘度〕粘土複合体を各種溶媒に分散させた粘土複合体分散体の25℃での見かけ粘度を、東京精機社製のB型粘度計を用いて測定した。分散体の粘度に応じて、ローターはNo. 1、No. 2、No. 3、及びBLアダプターを使用した。表2に記載の溶媒400mlに、粘土複合体を、分散濃度が3.5重量%となるように添加し、5000rpmで15分間攪拌して粘土複合体分散体を調製した。得られた分散体を500mlのマヨネーズ瓶に移し換え、3時間静置した後、ローターを標線にまで入れ、ローター回転数6rpmでの見かけ粘度を測定した。

#### 【0061】実施例1～11

下記の製造方法で得られた粘土複合体a～dの層厚、及び底面間隔を測定した。結果を表1に示す。また、粘土複合体a～dの25gを表1に記載の溶媒700gに分散させ、25℃における見かけ粘度を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0062】粘土複合体a

純水3500gに140gのモンモリロナイトを高速攪拌機を用いて分散させた。その後、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン14gを簡易ビベットで徐々に滴下し、5000rpmで2時間攪拌を続けた。濾過し乾燥、粉碎して粘土複合体aを得た。尚、該粘土複合体aをFT-IRにより測定した結果、1級アミノ基、2級アミノ基、及びエチレン基に由来する吸収帯が観測された。

#### 【0063】粘土複合体b

純水3500gに140gのモンモリロナイトを高速攪拌機を用いて分散させた。その後、塩酸でpH4に調製した水で加水分解した $\gamma$ -ポリオキシエチレンプロピルトリメトキシシラン14gを簡易ビベットを用いて徐々に滴下し、剪断速度4000(1/s)で攪拌を3時間続けた。濾過し乾燥、粉碎して粘土複合体bを得た。尚、該粘土複合体bをFT-IRにより測定した結果、エーテル基、及びエチレン基に由来する吸収帯が観測さ

れた。

#### 【0064】粘土複合体c

純水3500gに140gのモンモリロナイトを高速攪拌機を用いて分散させた。その後、塩酸でpH4に調製したエタノール/水(3/7重量比)混合溶媒で加水分解したN,N-ジ(2-ヒドロキシエチル)アミノ-3-プロピルトリエトキシシラン14gを簡易ビベットを用いて徐々に滴下し、5000rpmで3時間攪拌した。濾過し乾燥、粉碎して粘土複合体cを得た。尚、該粘土複合体cをFT-IRにより測定した結果、3級アミノ基、及びエチレン基に由来する吸収帯が観測された。

#### 【0065】粘土複合体d

純水3500gに140gの膨潤性雲母を高速攪拌機を用いて分散させた。その後、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン14gを簡易ビベットを用いて徐々に滴下し、剪断速度4000(1/s)で攪拌を3時間続けた。濾過し乾燥、粉碎して粘土複合体dを得た。尚、該粘土複合体dをFT-IRにより測定した結果、1級アミノ基、2級アミノ基、及びエチレン基に由来する吸収帯が観測された。

#### 【0066】比較例1～11

下記の方法で得られたシラン処理モンモリロナイトa'～c'、及びシラン処理膨潤性雲母d'の層厚、及び底面間隔を測定した。結果を表1に示す。また、シラン処理モンモリロナイトa'～c'、及びシラン処理膨潤性雲母d'の25gを表1に記載の溶媒700gに分散させ、25℃における系の見かけ粘度を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0067】シラン処理モンモリロナイトa'

140gのモンモリロナイトに14gの $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシランをスプレーを用いて噴霧し、1時間混合した。上記のシラン処理モンモリロナイトa'の底面間隔は13Åであった。尚、シラン処理モンモリロナイトa'をFT-IRにより測定した結果、1級アミノ基、2級アミノ基、及びエチレン基に由来する吸収帯が観測された。

#### 【0068】シラン処理モンモリロナイトb'

140gのモンモリロナイトに14gのメトキシ基を加水分解した $\gamma$ -ポリオキシエチレンプロピルトリメトキシシランをスプレーを用いて噴霧し、1時間混合した。尚、シラン処理モンモリロナイトb'をFT-IRにより測定した結果、エーテル基、及びエチレン基に由来する吸収帯が観測された。

#### 【0069】シラン処理モンモリロナイトc'

140gのモンモリロナイトに14gのエトキシ基を加水分解したN,N-ジ(2-ヒドロキシエチル)アミノ-3-プロピルトリエトキシシランをスプレーを用いて噴霧し、1時間混合した。尚、シラン処理モンモリロナイトc'をFT-IRにより測定した結果、3級アミノ



基、及びエチレン基に由来する吸収帯が観測された。

【0070】シラン処理膨潤性雲母d'

140gの膨潤性雲母に14gのγ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシランをスプレーを用いて噴霧し、1時間混合した。尚、シラン処理膨潤性雲母\*

粘土複合体の底面間隔、及び分散体の見かけ粘度

\*母d'をFT-IRにより測定した結果、1級アミノ

基、2級アミノ基、及びエチレン基に由来する吸収帯が観測された。

【0071】

【表1】

		粘土複合体					分散体の見かけ粘度の測定結果	
		種類	底面 間隔	平均層厚	層厚100Å 以下の比率	層厚が50Å 以下の比率	用いた溶媒	見かけ粘度  (mPa・s)
実施例	1	a	37	90	95	45	水	9900
	2	a	37	90	95	45	エチレングリコール	12500
	3	a	37	90	95	45	テトラヒドロフラン	4890
	4	a	37	90	95	45	1, 4-ブタンジオール	15500
	5	b	39	120	80	35	エチレングリコール	5710
	6	b	39	120	80	35	クロロホルム	1250
	7	b	39	120	80	35	グリセリン (分子量約200)	6890
	8	c	31	140	75	30	エタノール	3620
	9	c	31	140	75	30	イソプロパノール	3710
	10	c	31	140	75	30	N, N-ジメチルホルムアミド	4580
	11	d	27	185	55	20	グリセリン (分子量約200)	2820
比較例	1	a'	13	49300	0	0	水	25
	2	a'	13	49300	0	0	エチレングリコール	29
	3	a'	13	49300	0	0	テトラヒドロフラン	12
	4	a'	13	49300	0	0	1, 4-ブタンジオール	23
	5	b'	13	49700	0	0	エチレングリコール	15
	6	b'	13	49700	0	0	クロロホルム	13
	7	b'	13	49700	0	0	グリセリン (分子量約200)	29
	8	c'	13	51200	0	0	エタノール	18
	9	c'	13	51200	0	0	イソプロパノール	19
	10	c'	13	51200	0	0	N, N-ジメチルホルムアミド	21
	11	d'	13	52300	0	0	グリセリン (分子量約200)	28

【0072】参考例1~10

実施例1~10で用いたモンモリロナイト、及び膨潤性雲母と表2の溶媒を十分に攪拌、混合し、モンモリロナイトと溶媒からを含む系を調製した。該系の25℃にお

ける見かけ粘度を測定した。結果を表2に示す。

【0073】

【表2】



膨潤性ケイ酸塩と溶媒から成る系の見かけ粘度

		膨潤性ケイ酸塩	用いた溶媒	系の見かけ粘度 (mPa・s)
参 考 例	1	モンモリロナイト	水	125
	2	〃	エチレングリコール	25
	3	〃	テトラヒドロフラン	10
	4	〃	1, 4-ブタンジオール	22
	5	〃	クロロホルム	8
	6	〃	ポリエチレングリコール(分子量約200)	28
	7	〃	エタノール	17
	8	〃	イソプロパノール	18
	9	〃	N, N-ジメチルホルムアミド	15
	10	膨潤性雲母	ポリエチレングリコール (分子量約200)	26

【0074】参考例11~19

純水3500gに140gのモンモリロナイトを高速攪拌機を用いて分散させた。トリメチルオクタデシルアンモニウムクロライド28gを加え、室温で1時間攪拌した。その後、十分に水洗を行い、吸引濾過して、乾燥粉砕してモンモリロナイト-アンモニウム塩複合体を得 \*

モンモリロナイト-アンモニウム複合体の底面間隔、及び分散体の見かけ粘度

\*た。底面間隔は25Åであった。上記複合体25gを表3に記載の溶媒700gに分散させ、25℃における見かけ粘度を測定した。結果を表3に示す。

【0075】

【表3】

		モンモリロナイト-アンモニウム複合体 底面間隔 (Å)	用いた溶媒	見かけ粘度 (mPa・s)
参 考 例	11	25	水	21
	12	25	エチレングリコール	19
	13	25	テトラヒドロフラン	6
	14	25	1, 4-ブタンジオール	19
	15	25	クロロホルム	12
	16	25	ポリエチレングリコール(分子量約200)	29
	17	25	エタノール	16
	18	25	イソプロパノール	16
	19	25	N, N-ジメチルホルムアミド	13

【0076】

【発明の効果】上記のように、本発明によれば、少量の添加によっても溶媒等のマトリックス化合物に所望のレオロジー特性を与え得る粘土複合体及びその製造方法が

提供される。本発明によれば、膨潤性ケイ酸塩の表面に導入する官能基の種類、及び組み合わせを選択することによって、種々の溶媒等のマトリックス化合物と粘土複合体との親和性を高め得る。従って、例えば、少量の添

加でも優れたレオロジー改質効果を有するため、粘性調整が必要な化粧品、医薬品、衛生剤、接着剤、塗料、塗料原料、各種プラスチック製品、繊維工業などの各種製品、または工業プロセスにおいて、粘度調整剤、分散

剤、乳化剤、粘結剤などの組成物として用いることができ、極めて有用である。本発明の粘土複合体は、シラン系カップリング剤などの一般に使用される表面処理剤で容易に得ることができる。